



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 33 19 619.2  
22 Anmeldetag: 30. 5. 83  
43 Offenlegungstag: 8. 12. 83

DE 33 19619 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31

04.06.82 JP P94765-82

71 Anmelder:

Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Tokyo, JP

74 Vertreter:

Schüler, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6000  
Frankfurt

72 Erfinder:

Kawai, Yoichi; Gotoh, Yoshihisa, Yokohama,  
Kanagawa, JP; Maki, Masami, Kawasaki, Kanagawa,  
JP; Yoshihara, Akio, Yokohama, Kanagawa, JP;  
Hoshino, Minoru, Kawasaki, Kanagawa, JP;  
Sekiguchi, Katsumi, Yokohama, Kanagawa, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Harzzusammensetzung auf Polypropylenbasis

Eine Harzzusammensetzung auf Polypropylenbasis, die folgendes umfaßt:

a) 80 bis 60 Gew.-% eines kristallinen Äthylen-Propylen-Blockcopolymeren mit einem Äthylengehalt von 11 bis 30 Gew.-% und spezifischen physikalischen Daten;

b) 5 bis 35 Gew.-% eines Äthylen-Propylen-Copolymergummis mit einem Propylengehalt von 20 bis 50 Gew.-% und einer spezifischen Mooney-Viskosität;

c) 5 bis 35 Gew.-% eines Äthylen-Propylen – ein spezifisches Dien-Terpolymeren mit einem Propylengehalt von 20 bis 50 Gew.-% und einer spezifischen Mooney-Viskosität und

d) 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gewicht der vorstehend angegebenen Harzkomponenten (a, b, und c), eines anorganischen Füllmittels mit einer Teilchengröße von 3 µm oder kleiner. Die Zusammensetzung besitzt hervorragende Bernalbarkeit und hohe Steifigkeit, Schlagfestigkeit und Ausform-Fließvermögen.  
(33 19 619)

DE 33 19619 A 1

**Dr. Horst Schüler**  
**PATENTANWALT**  
**EUROPEAN PATENT ATTORNEY**

6000 Frankfurt/Main 1

Kaiserstrasse 41

Telefon : (0611) 235555

Telex : 04-16759 mapat d

Telegramm : mainpatent frankfurt

Telekopierer : (0611) 25 16 15  
(CCITT Gruppe 2 und 3)

Bankkonto : 225/0389 Deutsche Bank AG

Postscheckkonto : 282420-602 Frankfurt/M.

Ihr Zeichen/Your ref. :

Unser Zeichen/Our ref.: M / 2389

Datum/Date : 26. Mai 1983  
Dr.HS/ki

Anmelder : MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED  
No. 2-5, Kasumigaseki 3-chome,  
Chiyoda-ku,  
Tokyo, Japan

Patentansprüche

1. Harzzusammensetzung auf Polypropylenbasis,  
die folgendes umfaßt:
  - (a) 80 bis 60 Gew.-% eines kristallinen Äthylen-Propylen-Blockcopolymeren mit einem Äthylengehalt von 11 bis 30 Gew.-%, mit Polypropyleneinheiten, die in siedendem n-Heptan unlöslich sind, von 75 Gew.-% oder mehr, einer Grundviskosität von 1,2 bis 2,0, gemessen als eine Tetralinlösung (135°C) und einem Schmelzindex von 8 oder höher,
  - (b) 5 bis 35 Gew.-% eines Äthylen-Propylen-Copolymergummis mit einem Propylengehalt von 20 bis 50 Gew.-% und einer Mooney-Viskosität (ML<sub>1+4</sub>, 100°C) von 20 bis 100;
  - (c) 5 bis 35 Gew.-% eines Äthylen-Propylen-Dien-Terpolymeren mit einem Propylengehalt von 20 bis 50 Gew.-% und einer Mooney-Viskosi-

tät ( $ML_{1+4}$ ,  $100^{\circ}C$ ) von 20 bis 110, wobei dieses Dien Äthylidennorbornen, Dicyclopentadien oder 1,4-Hexadien ist, und

(d) 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der vorstehenden Harzbestandteile (a), (b) und (c), eines anorganischen Füllmittels mit einer Teilchengröße von 3  $\mu m$  oder weniger.

2. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1 ,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß die Summe des Äthylen-Propylen-Copolymergummis und des Äthylen-Propylen-Dien-Terpolymeren 20 bis 40 Gew.-% des gesamten Gewichtes der Harzbestandteile (a), (b) und (c) beträgt.
3. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1 ,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß die Teilchengröße des anorganischen Füllmittels 2  $\mu m$  oder kleiner ist.
4. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1 ,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß das anorganische Füllmittel aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Kalzium- und Magnesiumoxiden, -hydroxiden, -carbonaten und -silikaten; Kalzium- und Bariumsulfaten; Aluminiumhydroxid; basischem Magnesiumcarbonat; Kalziumsulfat; Talkum; Tonerde; Dolomit; Pirssonit und Glas.
5. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1 ,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß das anorganische Füllmittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Kalziumcarbonat, Bariumsulfat, Kalziumsilikat und Talkum besteht.

**Dr. Horst Schüler**  
**PATENTANWALT**  
**EUROPEAN PATENT ATTORNEY**

. 3 .

6000 Frankfurt/Main 1  
Kaiserstrasse 41

Telefon : (0611) 235555  
Telex : 04-16759 mapat d  
Telegramm : mainpatent frankfurt  
Telekopierer : (0611) 25 18 15  
(CCITT Gruppe 2 und 3)

Bankkonto : 225/0389 Deutsche Bank AG  
Postscheckkonto : 282420-602 Frankfurt/M.

Ihr Zeichen/Your ref. :

Unser Zeichen/Our ref.: M/2389

Datum/Date : 26. Mai 1983  
Dr.HS/ki

Beanspruchte Priorität: 4.Juni 1982, Japan,  
Patentanmeldung No. 94765/1982

Anmelder : MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED  
No. 2-5, Kasumigaseki 3-chome,  
Chiyoda-ku,  
Tokyo, Japan

**Harzzusammensetzung auf Polypropylenbasis**  
-----

Die Erfindung betrifft eine Harzzusammensetzung auf Polypropylenbasis mit ausgezeichneter Bemalbarkeit und hoher Steifigkeit, Schlagfestigkeit und Ausform-Fließeigenschaft.

Polypropylenharz hat jetzt weit verbreitet kommerzielle Anwendungsmöglichkeit aufgrund seines niedrigen spezifischen Gewichtes, seiner hohen Steifigkeit und außerordentlichen Wärmebeständigkeit und chemischen Beständigkeit gefunden. Im Anfang war Polypropylenharz jedoch für die Verwendung bei tiefen Temperaturen ungeeignet wegen seiner geringen Schlagfestigkeit bei derartig tiefen Tem-

peraturen. Polypropylenharze mit Schlagfestigkeitsqualität, die durch Copolymerisieren von Äthylen und Propylen erhalten werden, sind entwickelt worden und als bei niedrigen Temperaturen brauchbare Polypropylenharze auf den Markt gebracht worden. In letzter Zeit wurde an die Polypropylenharze jedoch die Anforderung gestellt, daß sie noch höhere Beständigkeit und Leistungsfähigkeit zeigen sollten, und es wurde gefunden, daß die Schlagfestigkeit in solch einem Grad wie der Schlagfestigkeitsqualität bei einigen Anwendungsgebieten unzureichend ist. Zum Beispiel besteht auf dem Gebiet der Automobilstoßdämpfer, Stoßdämpferenden,-ränder usw. eine Nachfrage nach Harzen mit sich widersprechenden Eigenschaften wie hoher Steifigkeit, hoher Wärmebeständigkeit und leichter Bemalbarkeit als auch gleichzeitig hoher Schlagbeständigkeit. Außerdem wird hohes Ausform-Fließvermögen insbesondere im Falle der Stoßdämpfer gefordert, was die jüngste Entwicklung in Richtung auf größere Formteile widerspiegelt.

Es wurden deshalb verschiedene Lösungswege vorgeschlagen, um die Schlagfestigkeit und die Bemalbarkeit von Propylenharzen zu verbessern. In der japanischen Patentoffenlegungsschrift No. 47344/1982 ist eine Harzzusammensetzung auf Polypropylenbasis beschrieben, die aus 50 bis 97 Gew.-% eines kristallinen Äthylen-Propylen-Blockcopolymeren und 50 bis 3 Gew.-% eines elastischen Äthylen-Propylen-Dien-Terpolymeren mit einer Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ ,  $100^{\circ}C$ ) von 70 bis 150 besteht. In der japanischen Patentoffenlegungsschrift No. 55952/1982 wird eine Polypropylenzusammensetzung beschrieben, die für die Verwendung bei der Herstellung von Stoßdämpfern geeignet ist, und diese Zusammensetzung besteht aus 55 bis 65 Gew.-% eines kristallinen Äthylen-Propylen-Blockcopolymeren mit einem Äthylengehalt von 5 bis 10 Gew.-%, Polypropyleneinheiten, die in siedendem n-Heptan unlöslich sind, von 97 Gew.-% oder mehr, Einheiten, die in Para-Xylol mit Raum-

temperatur löslich sind, die eine Grundviskosität von 3 bis 4, gemessen in Decalin (135°C) und einen Schmelzindex (Schmelzfließindex) von 2 bis 10 besitzen; 30 bis 35 Gew.-% eines amorphen Äthylen-Propylen-Copolymeren mit einer Grundviskosität von 2,0 bis 3,5, gemessen in Decalin (135°C) und einer Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ , 100°C) von 40 bis 100; und 5 bis 15 Gew.-% Talkum mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 bis 5  $\mu m$ . Andererseits ist in der japanischen Patentoffenlegungsschrift No. 70141/1982 eine Polymerzusammensetzung auf Propylenbasis beschrieben, die aus (a) 30 bis 85 Gew.-% eines kristallinen Propylenpolymeren; (b) 5 bis 50 Gew.-% eines Äthylen-Propylen-Copolymergummis und (c) 5 bis 30 Gew.-% ausgefällte oder naßgemahlene schwere, feine Kalziumcarbonatteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,05 bis 1,0  $\mu m$  besteht.

Derartige Harzzusammensetzungen, in denen die Schlagfestigkeit verbessernde Mittel inkorporiert enthalten sind, haben jedoch den Nachteil, daß ihre Steifigkeit, Wärmebeständigkeit und Ausform-Fließeigenschaft andererseits gesenkt worden sind, obgleich ihre Schlagfestigkeit und Bemalbarkeit sicherlich verbessert worden sind.

Es wird in der Praxis auch üblicherweise ein anorganisches Füllmittel im Hinblick auf die Verbesserung der Steifigkeit von Polypropylenharz hinzugegeben. Bei diesem Verfahren wird die Steifigkeit erhöht und die Wärmebeständigkeit verbessert, wenn der Anteil eines derartigen anorganischen Füllmittels erhöht wird. Es ist jedoch bekannt, daß eine Zugabe eines derartigen Füllmittels andererseits zu einer merklichen Verringerung der Schlagfestigkeit führt. So ist beispielsweise in "Engineering Materials", Bd. 20, No. 7, Seite 29 (1972) beschrieben, daß die Izod-Schlagfestigkeit von Polypropylen abnimmt, je mehr Talkum hinzugegeben wird, obgleich seine Steifigkeit und seine Wärmeverziehtemperatur verbessert werden. Es ist auch in

"Plastics", Bd.17, No. 12, Seite 27 (1966) beschrieben, daß die Izod-Schlagfestigkeit von Polypropylen gesenkt wird, wenn Diatomänerde, Kalziumcarbonat, Talkum oder Asbest hinzugegeben werden. Hierbei sind die anorganischen Füllmittel, die bei den vorstehend beschriebenen Verfahren verwendet werden, solche, die routinemäßig verwendet werden, und der Teilchengröße wurde keine spezielle Aufmerksamkeit gewidmet.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Harzzusammensetzung auf Propylenbasis zu schaffen, die hervorragende Bemalbarkeit, hohe Steifigkeit und Schlagfestigkeit zusammen mit hoher Ausform-Fließfähigkeit aufweist.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben mannigfache Untersuchungen im Hinblick auf die Verwendung sowohl anorganischer Füllstoffe als auch Schlagfestigkeits-Verbesserer wie einem Äthylen-Propylen-Copolymergummi (hier im folgenden als "EPM" abgekürzt) oder EPM und Äthylen-Propylen-Dien-Terpolymergummi (hier im folgenden als "EPDM" abgekürzt) in Kombination durchgeführt, um die Steifigkeit von Polypropylenharz zu erhöhen und gleichzeitig seine Bemalbarkeit und Schlagfestigkeit zu verbessern. Routinemäßig angewendete anorganische Füllstoffe mit Teilchengrößen von 5 bis 150 µm erniedrigten jedoch die Schlagfestigkeit von Polypropylenharz, wenn ihr Anteil erhöht wurde, was ähnlich den Ergebnissen ist, die in den oben angegebenen Veröffentlichungen berichtet wurden, und deshalb konnte nicht gleichzeitig die Steifigkeit und die Schlagfestigkeit verbessert werden.

Im Hinblick auf die Lösung der beschriebenen Aufgabe der Erfindung haben die Erfinder ihre Untersuchungen ausgedehnt. Als Folge davon haben sie überraschenderweise gefunden, daß die Bemalbarkeit, die Steifigkeit und die Schlagfestigkeit von Polypropylenharz merklich verbessert

werden kann und daß seine Anwendbarkeit für Formzwecke auch verbessert werden kann, wenn ein spezifisches kristallines Äthylen-Propylen-Blockcopolymer, EPM und EPDM und auch ein anorganisches Füllmittel mit einer spezifischen Teilchengröße in spezifischen Anteilen inkorporiert werden.

Durch die vorliegende Erfindung wird deshalb eine Harzzusammensetzung auf Polypropylenbasis geschaffen, die folgendes umfaßt:

(a) 80 bis 60 Gew.-% eines kristallinen Äthylen-Propylen-Blockcopolymeren mit einem Äthylengehalt von 11 bis 30 Gew.-%, Polypropyleneinheiten, die in siedendem n-Heptan unlöslich sind, von 75 Gew.-% oder mehr, einer Grundviskosität von 1,2 bis 2,0, gemessen als eine Tetralinlösung (135°C) und einem Schmelzindex (Schmelzfließindex) von 8 oder höher;

(b) 5 bis 35 Gew.-% eines Äthylen-Propylen-Copolymergummis mit einem Propylengehalt von 20 bis 50 Gew.-% und einer Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ , 100°C) von 20 bis 100;

(c) 5 bis 35 Gew.-% eines Äthylen-Propylen-Dien-Terpolymeren mit einem Propylengehalt von 20 bis 50 Gew.-% und einer Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ , 100°C) von 20 bis 110, wobei das Dien Äthylidennorbornen, Dicyclopentadien oder 1,4-Hexadien ist, und

(d) 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gewicht der obigen Harzkomponenten (a), (b) und (c), eines anorganischen Füllmittels mit einer Teilchengröße von 3 µm oder kleiner.



Das kristalline Äthylen-Propylen-Blockcopolymer, das bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung brauchbar ist, besitzt einen Äthylengehalt von 11 bis 30 Gew.-%, Polypropyleneinheiten, die in siedendem n-Heptan unlöslich sind, von 75 Gew.-% oder mehr, wobei ein Bereich von 75 bis nahezu 100 bevorzugt wird, einer Grundviskosität von 1,20 bis 2,0, gemessen als eine Tetralinlösung (135°C), und einem Schmelzindex von 8 oder höher, wobei 8 bis 80 bevorzugt wird. Wenn der oben angegebene Äthylengehalt kleiner sein sollte als 11 Gew.-%, wird die Bemalbarkeit, insbesondere die Anfangshaftung eines entstehenden Formlings verhindert. Andererseits werden Äthylengehalte, die größer als 30 Gew.-% sind, den Modul der Biegeelastizität eines entstehenden Formlings kleiner als 9000 kg/cm<sup>2</sup> machen. Wenn die Polypropyleneinheiten, die in siedendem n-Heptan unlöslich sind, weniger als 75 Gew.-% betragen sollten, wird der entstehende Formling einen Modul der Biegeelastizität besitzen, der kleiner als 9000 kg/cm<sup>2</sup> ist. Jegliche Grundviskositäten, die kleiner als 1,20 sind, gemessen als Tetralinlösung (135°C), werden dazu führen, daß die Izod-Schlagfestigkeit des entstehenden Formlings kleiner als 10 kg·cm/cm bei -40°C wird. Andererseits werden alle Grundviskositäten, die größer als 2,0 sind, zu Polypropylenzusammensetzungen führen, die jeweils einen Schmelzindex besitzen, der kleiner als 6 g/10 min ist. Wenn der genannte Schmelzindex kleiner als 8 sein sollte, wird der Schmelzindex der entstehenden Polypropylenzusammensetzung kleiner als 6 g/10 min sein. Wenn irgendeine der vorstehend beschriebenen Eigenschaften außerhalb ihres jeweils auch oben angegebenen Bereiches liegt, werden die Steifigkeit, die Schlagfestigkeit und die Ausform-Fließfähigkeit einer entstehenden Polypropylenzusammensetzung zu niedrig.

Das bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung brauchbare EPM ist begrenzt auf ein solches mit einem

Propylengehalt von 20 bis 50 Gew.-% und einer Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ ,  $100^{\circ}C$ ) von 20 bis 100. In ähnlicher Weise ist EPDM auch begrenzt auf solch eines mit einem Propylengehalt von 20 bis 50 Gew.-% und einer Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ ,  $100^{\circ}C$ ) von 20 bis 110 und das eines der Verbindungen Äthylidennorbornen, Dicyclopentadien oder 1,4-Hexadien als dritte Komponente enthält, d.h. als Dien. Diese Beschränkungen sind wesentlich für die vorliegende Erfindung, weil niedrigere Glasumwandlungstemperaturen (hier im folgenden als " $T_g$ " abgekürzt) von EPM und EPDM wirksam für die Verbesserung der Schlagfestigkeit von Harzen auf Polypropylenbasis sind, und es gibt bestimmte optimale Bereiche unter Berücksichtigung der Molekulargewichte von EPM und EPDM, die verwendet werden sollen.

Es ist bekannt, daß  $T_g$  jeweils von EPM und EPDM das Minimum in einem Gebiet erreicht, in dem die Propylenkonzentration von 15 Mol.-% bis 40 Mol.-% reicht. Der angegebene Konzentrationsbereich von Propylen ist äquivalent einem Propylengehalt im Bereich von 20 bis 50 Gew.-%. Wenn Gummi in ein Harz inkorporiert wird, um dessen Schlagfestigkeit zu verbessern, ist es bekannt, daß es einen optimalen Wert für die Größe von dispergierten Gummiteilchen gibt. In ähnlicher Weise gibt es eine optimale Teilchengröße auch in einem System aus einem Polypropylenharz und EPM und/oder EPDM. Wenn die Molekulargewichte von EPM und EPDM zu klein sein sollten, werden die Größen ihrer dispergierten Teilchen kleiner als ihre optimalen Werte, wohingegen übermäßig große Molekulargewichte von EPM und EPDM zu Teilchengrößen führen, die größer als ihre jeweiligen optimalen Werte sind. Demzufolge werden die beiden oben angegebenen Molekulargewichte bevorzugt. Die Molekulargewichte von EPM und EPDM, die die optimalen Werte für die dispergierten Teilchengrößen liefern können, sind 20 bis 100.

für EPM und 20 bis 110 für EPDM, definiert in Werten der Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ ,  $100^{\circ}C$ ), die mit dem Molekulargewicht zusammenhängt.

Bei der vorliegenden Erfindung wird es bevorzugt, granulARES EPM und EPDM zu verwenden, da sie in dieser Form das Mischen erleichtern. Als Beispiel für granulARES EPM können Toughmer PO180, Toughmer PO280, Toughmer PO480 und Toughmer P-680 (Handelsnamen; Produkte von Mitsui Petrochemicals Industries, Ltd.) und EPO2P und EPO7P (Handelsnamen; Produkte von Japan E.P. Rubber Co., Ltd.) erwähnt werden.

Es ist möglich, bei der vorliegenden Erfindung gleichzeitig die Bemalbarkeit, die Schlagfestigkeit und die Ausform-Fließfähigkeit zu verbessern, indem EPM und EPDM in Kombination verwendet werden. Die Anteile von EPM und EPDM sollten jeweils innerhalb des Bereiches von 5 bis 35 Gew.-% liegen, und ihr gesamter Anteil kann üblicherweise von 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% reichen. Wenn der gesamte Anteil von EPM und EPDM kleiner als 20 Gew.-% sein sollte, können sie nicht ihre die Schlagfestigkeit und die Bemalbarkeit verbessernden Wirkungen bis zu merklichem Ausmaß hervorbringen, und die  $-40^{\circ}C$  Izod-Festigkeit des entstehenden Formlings wird kleiner als  $10 \text{ kg} \cdot \text{cm/cm}$  sein. Deshalb wird es nicht bevorzugt, EPM und EPDM in solch einem kleinen Gesamtanteil zu verwenden.

Andererseits werden alle Gesamtanteile von EPM und EPDM, die 40 Gew.-% überschreiten, die Ausform-Fließfähigkeit und die Steifigkeit der entstehenden Polypropylenzusammensetzungen senken und werden aus diesem Grunde nicht bevorzugt. Weiterhin kann EPM keine merkliche Verbesserung für die Bemalbarkeit liefern, wenn es in einem Anteil inkorporiert wird, der kleiner als 5 Gew.-% ist. Wenn

.11.

- 4 -

EPDM in einem Anteil hinzugegeben werden sollte, der kleiner als 5 Gew.-% ist, wird seine die Schlagfestigkeit verbessernde Wirkung klein sein, und die  $-40^{\circ}\text{C}$  Izod-Schlagfestigkeit eines entstehenden Formlings wird niedriger als  $10 \text{ kg} \cdot \text{cm/cm}$  sein. Demzufolge ist es nicht zu bevorzugen, EPM und EPDM in solchen niedrigen Anteilen zu verwenden.

Der anorganische Füllstoff, der bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung verwendet wird, ist ein anorganisches und pulverförmiges Füllmittel, das für die Verwendung in Harzen geeignet ist. Als Beispiele für anorganische Füllmittel können erwähnt werden Kalziumoxid, Magnesiumoxid, Kalziumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Kalziumcarbonat, Magnesiumcarbonat, basisches Magnesiumcarbonat, Kalziumsilikat, Magnesiumsilikat, Kalziumsulfat, Bariumsulfat, Kalziumsulfid, Talkum, Tonerde, Glas, Dolomit, Pirssonit usw., wobei Kalziumcarbonat, Bariumsulfat, Kalziumsilikat und Talkum insbesondere bevorzugt werden.

Es ist wesentlich, daß die Teilchengröße des anorganischen Füllmittels, das bei dieser Erfindung verwendet wird,  $3 \mu\text{m}$  oder kleiner ist. Eine Teilchengröße von  $2 \mu\text{m}$  oder weniger wird insbesondere bevorzugt. Wenn ein anorganisches Füllmittel mit einer Teilchengröße, die größer als  $3 \mu\text{m}$  ist, verwendet werden sollte, wird die Schlagfestigkeit der entstehenden Polypropylenharzzusammensetzung schlecht.

Hierbei wird angenommen, daß die Teilchengröße eines derartigen anorganischen Füllmittels so ist, wie sie durch ein üblicherweise auf dem Fachgebiet verwendetes Verfahren definiert ist. Es gibt verschiedene Definitionen für Teilchengrößen, einschließlich die Teilchen-

größe nach Green oder Feret, die Teilchengröße nach Goebelin, die Teilchengröße nach Nussenstein und die Teilchengröße nach Stokes. Teilchengrößen können nach einer Vielzahl von Meßmethoden gemessen werden, wie sie in dem "Chemical Industry Handbook" angegeben sind. Der Ausdruck "Teilchengröße", wie er hier verwendet wird, bezeichnet die Nussenstein'sche Teilchengröße, die durch das Photo-Extinktionsverfahren bestimmt wird. Die Messung von Teilchengrößen kann durchgeführt werden, indem beispielsweise ein Photo-Extinktions-Teilchengröße-Verteilungs-Analysator Modell SKC 2000 (hergestellt von Seishin Kigyo Company) verwendet wird. Als eine Teilchengröße kann die Teilchengröße verwendet werden, die 50 % einer kumulierten Teilchengröße-Verteilung entspricht (im allgemeinen "D<sub>50</sub>" genannt). Nebenbei bemerkt, die Mehrzahl der anorganischen Füllmittel, die im allgemeinen auf dem Markt erhältlich sind, besitzen Teilchengrößen im Bereich von 5 µm bis 150 µm. Im Unterschied zu derartigen herkömmlichen anorganischen Füllmitteln muß bei der vorliegenden Erfindung ein anorganisches Füllmittel verwendet werden, dessen Teilchengröße auf 3 µm oder weniger verringert worden ist, indem eine spezielle Maschine zum Superfein-Mahlen, z.B. JET-O-MIZER Modell O202, verwendet wird.

Der Anteil des anorganischen Füllstoffes mit einer Teilchengröße von 3 µm oder weniger, der bei der vorliegenden Erfindung hinzugegeben werden muß, sollte im Bereich von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% liegen, bezogen auf die Harzkomponenten aus dem kristallinen Äthylen-Propylen-Blockcopolymeren, EPM und EPDM. Jegliche Anteile, die kleiner als 2 Gew.-% sind, sind zu gering, um die die Steifigkeit verbessernde Wirkung des Füllstoffes bis zu einem merklichen Ausmaß zu erzeugen. Deshalb ist es nicht zu bevorzugen, den Füllstoff in so kleinen Anteile-

len zu verwenden. Steifigkeit und Schlagfestigkeit können beide verbessert werden, wenn der Anteil eines anorganischen Füllmittels bis zu etwa 15 Gewichtsteilen gesteigert wird. Es wird jedoch die Bemalbarkeit verringert und vorheriges Trocknen des Harzes ist beim Ausformen desselben unerlässlich, wenn der anorganische Füllstoff in solch einem hohen Anteil inkorporiert wird. Deshalb ist es notwendig, die obere Grenze des Anteils auf ein viel niedrigeres Niveau festzusetzen. Wenn nämlich ein anorganisches Füllmittel in einem Anteil, der 5 Gew.-% übersteigt, hinzugegeben werden sollte, wird es notwendig sein, die entstehende Harzzusammensetzung einer Vortrocknung zu unterwerfen, weil sonst das Harz bewirkt, daß auf der Oberfläche eines Formlings Silberstreifen erscheinen, was auf die Hygrokopizität des anorganischen Füllmittels zurückzuführen ist. Wenn das anorganische Füllmittel im Überschuß über 5 Gew.-% hinzugegeben werden sollte, wird die Anfangshaftung bei der Bemalbarkeit verbessert, aber die Beständigkeit einer entstehenden Harzzusammensetzung gegen warmes Wasser und Feuchtigkeit wird andererseits verringert, weil das anorganische Füllmittel, das in der Harzzusammensetzung verteilt ist, Feuchtigkeit absorbieren kann, und sich so Quellungen oder Blähungen zwischen der Harzschicht und der Überzugsschicht entwickeln können. Deshalb wird es nicht bevorzugt, das anorganische Füllmittel in solch einem hohen Anteil zu verwenden.

Das Mischen der einzelnen Bestandteile, die in der Polypropylenzusammensetzung gemäß der Erfindung verwendet werden, kann durchgeführt werden, indem irgendeine üblicherweise auf dem Gebiet verwendete Vorrichtung, z.B. ein Einschneckenextruder oder ein Doppelschneckenextruder wie FCM, CIM oder dergleichen, verwendet wird.

Wenn die obige Zusammensetzung hergestellt wird, ist es möglich, ein oder mehrere Antioxidantien, Absorptionsmittel für ultraviolette Strahlen, Mittel, die Metallverschlechterung verhindern, Schmiermittel, Antistatikmittel, Entschäumungsmittel und/oder dergleichen zu inkorporieren, die routinemäßig in Polypropylenharzen verwendet werden.

Die Harzzusammensetzung auf Polypropylenbasis gemäß dieser Erfindung besitzt sowohl hohe Steifigkeit, Schlagfestigkeit und Ausform-Fließfähigkeit als auch hervorragende Bemalbarkeit (d.h. Anfangshaftung, Warmwasserbeständigkeit und Feuchtigkeitsbeständigkeit). Die Harzzusammensetzung auf Polypropylenbasis besitzt einen Modul der Biegeelastizität von  $9000 \text{ kg/cm}^2$  oder höher, eine  $-40^\circ\text{C}$  Izod-Schlagfestigkeit von  $10 \text{ kg} \cdot \text{cm/cm}$  und einen Schmelzindex von  $6 \text{ g/10 min}$ . Sie zeigt hervorragende Beständigkeit und Leistungsfähigkeit in einem Anfangshafttest und Warmwasserbeständigkeitstest, die die Bemalbarkeit betreffen und später noch in dieser Beschreibung beschrieben werden. Demzufolge kann die Harzzusammensetzung für die Herstellung von Stoßdämpfern für Automobile, Stoßdämpferrändern oder -enden, Stoßschutzrandbeschlägen, Motorradschutzblechen oder -stoßfängern usw. verwendet werden. Sie kann durch verschiedenartige Ausformverfahren ausgeformt werden, wie beispielsweise durch das Spritzgußverfahren, Extrusionspreßverfahren und das Kompressions-Verdrängungsverfahren oder Formpressen.

Die Erfindung wird nachfolgend spezieller in den folgenden Beispielen beschrieben, in denen der Schmelzindex, der Modul der Biegeelastizität und die Izod-Schlagfestigkeit jeweils nach den entsprechenden Verfahren ASTM D-1238, ASTM D-790 und ASTM D 256 gemessen wurden.

Beispiel 1

Gemischt wurden 65 Gewichtsteile eines kristallinen Äthylen-Propylen-Blockcopolymeren (hier im folgenden als "PP-A" abgekürzt) mit einem Äthylengehalt von 26,0 Gew.-%, mit Polypropyleneinheiten, die in siedendem n-Heptan unlöslich sind, von 80,6 Gew.-%, mit der Grundviskosität von 1,7, gemessen als eine Tetralinlösung (135°C) und dem Schmelzindex von 20; 25 Gewichtsteile Toughmer PO280 (Handelsname; ein EPM, das von Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. hergestellt wird) mit der Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ , 100°C) von 21; und 10 Gewichtsteile EP57P (Handelsname; ein EPDM, das von Japan E.P. Rubber Co., Ltd. hergestellt wird) mit einem Propylengehalt von 28 Gewichtsteilen und mit der Mooney-Viskosität ( $ML_{1+4}$ , 100°C) von 85 und das Äthylidennorbornen als die dritte Komponente enthielt; und Talkum mit der Teilchengröße von 1,8  $\mu m$  als einem anorganischen Füllmittel, und zwar in Anteilen, die jeweils in Tabelle 1 angegeben sind. Die Bestandteile wurden in einem Henschel-Mischer gemischt und dann durch einen Extruder zu Pellets ausgeformt. Die so erhaltenen Pellets wurden mittels einer Spritzgußmaschine zu Proben ausgeformt, und ihr Modul der Biegeelastizität und ihre Izod-Schlagfestigkeit wurden gemessen. Andererseits wurde ihre Bemalbarkeit nach dem folgenden Verfahren bewertet. Und zwar wurde eine Grundierungsanstrichfarbe vom Zwei-Flüssigkeitstyp aus Acrylkomponente- und chloriertem Polypropylen-System über jede der Proben, die unter Verwendung der Spritzgußmaschine erhalten worden waren, bis zu der Filmdicke von 10  $\mu m$  aufgebracht. Danach wurde eine Deckschicht-Anstrichfarbe vom Zwei-Flüssigkeitstyp von dem Acrylkomponenten-Urethan-System auf die grundierte Probe bis zu der Dicke von 25  $\mu m$  aufgebracht. Nach dem Trocknen der so grundierten und mit Deckschicht versehenen Probe bei 90°C und über 30 Minuten



wurde sie bei Raumtemperatur 24 Stunden lang stehen gelassen, wodurch eine Probe erhalten wurde, die für einen Bemalbarkeitstest brauchbar war. Unter Verwendung eines Schneidgerätes wurde ein Gittermuster mit 100 1 mm großen Quadraten durch die Beschichtung der Probe geschnitten. Nachdem ein Klebband über den kreuzweise eingeschnittenen Bereich aufgebracht worden war, wurde es schnell abgezogen. Das Verhältnis der auf der Beschichtung verbliebenen Quadrate wurde in Werten des Prozentsatzes bestimmt, auf welcher Basis die Anfangshaftung bewertet wurde. Es sei nebenbei bemerkt, daß Proben, die in dem Bemalbarkeitstest brauchbar waren, 240 Stunden in warmes Wasser von 40°C eingetaucht wurden, und ihre Warmwasserbeständigkeit wurde dann bewertet, indem der Zustand der Oberflächen der Beschichtungen beobachtet wurde und sie dem Abziehtest auf dem Gittermuster unterworfen wurden.

Weiterhin wurden die <sup>/oben</sup>beschriebenen Pellets, nachdem sie 1 Woche lang in einer Atmosphäre aus 30°C und 90 % relativer Feuchtigkeit stehen gelassen worden waren, zu Platten von 160 mm Länge, 80 mm Breite und 2 mm Dicke mittels einer Spritzgußmaschine ausgeformt. Die Oberflächen der entstandenen Formlinge wurden beobachtet. Der Schmelzindex der so erhaltenen Polypropylenharze, der Modul der Biegeelastizität und die Izod-Schlagfestigkeit, die auf den Proben gemessen wurden, die Bewertungsergebnisse der Bemalbarkeit der Proben und die Oberflächenbedingungen der Formlinge sind alle in Tabelle 1 angegeben.

#### Beispiele 2 bis 3

Die Verfahren von Beispiel 1 wurden mit der Ausnahme wiederholt, daß ein kristallines Äthylen-Propylen-Co-

17.  
- 15 -

polymer (hier im folgenden abgekürzt als "PP-B" bezeichnet) mit einem Äthylengehalt von 16,1 Gew.-%, mit Polypropyleneinheiten, die in siedendem n-Heptan unlöslich sind, von 86,4 Gew.-%, mit der Grundviskosität von 1,4, gemessen als eine Tetralinlösung (135°C) und dem Schmelzindex von 47 oder ein kristallines Äthylen-Propylen-Copolymer (hier im folgenden abgekürzt als "PP-C" bezeichnet) mit einem Äthylengehalt von 11,6 Gew.-%, Polypropyleneinheiten, die in siedendem n-Heptan unlöslich sind, von 77,1 Gew.-%, der Grundviskosität von 1,3, gemessen als eine Tetralinlösung (135°C), und dem Schmelzindex von 70 anstelle von PP-A verwendet wurde. Testergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

#### Vergleichsbeispiele 1 bis 2

Es wurde nach den Verfahren von Beispiel 1 gearbeitet mit der Ausnahme, daß anstelle von PP-A ein kristallines Äthylen-Propylen-Blockcopolymer (hier im folgenden abgekürzt als "PP-D" bezeichnet) mit einem Äthylengehalt von 6,8 Gew.-%, Polypropyleneinheiten, die in siedendem n-Heptan unlöslich sind, von 93,8 Gew.-%, der Grundviskosität von 2,1, gemessen als eine Tetralinlösung (135°C), und dem Schmelzindex von 4 oder ein kristallines Äthylen-Propylen-Blockcopolymer (hier im folgenden abgekürzt als "PP-E" bezeichnet) mit einem Äthylengehalt von 5,6 Gew.-%, Polypropyleneinheiten, die in siedendem n-Heptan unlöslich sind, von 94,0 Gew.-%, der Grundviskosität von 1,9, gemessen als eine Tetralinlösung (135°C), und dem Schmelzindex von 8 verwendet wurde. Testergebnisse sind auch in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	Einheit	Beispiel			Vergl.Beispiel	
		1	2	3	1	2
PP-A	Gew.Teile	65				
PP-B	Gew.Teile		65			
PP-C	Gew.Teile			65		
PP-D	Gew.Teile				65	
PP-E	Gew.Teile					65
EPM EPO2P	Gew.Teile	25	25	25	25	25
EPDM EP57P	Gew.Teile	10	10	10	10	10
Talkum (Teilchen- größe: 1,8 µm)	Gew.Teile	5	5	5	5	5

Zusammensetzung

176 18

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Einheit	Beispiel			Vergl.Beisp.	
		1	2	3	1	2
Schmelzindex	g/10 min	9,7	18,2	20,3	2,8	4,5
Modul der Biegeelastizität	kg/cm <sup>2</sup>	9800	11700	10900	9400	10200
Izod-Schlagfestigkeit (-40°C)	kg·cm/cm	14,7	12,5	11,0	12,1	11,8
Bemalbarkeit:						
Anfangshaftung	%	100	100	100	100	100
Warmwasserbeständigkeit +)		0	0	0	0	0
Aussehen des Formlings		kein Fehler	kein Fehler	kein Fehler	kein Fehler	kein Fehler

Anmerkung: +) 0 : Auf der Oberfläche von Formlingen wurden keine Veränderungen beobachtet, und es wurden keine Beschichtungen in dem Abziehtest auf dem gitterartig geritzten Muster abgezogen.

Bewertungsergebnisse

### Beispiele 4 bis 9

Gemischt wurden 65 Gewichtsteile eines kristallinen Äthylen-Propylen-Blockcopolymeren (hier im folgenden abgekürzt als "PP-F" bezeichnet) mit einem Äthylengehalt von 12,0 Gew.-%, Polypropyleneinheiten, die in siedendem n-Heptan unlöslich sind, von 88,0 Gew.-%, der Grundviskosität von 1,5, gemessen als eine Tetralinlösung (135°C), und dem Schmelzindex von 20; 25 Gewichtsteile des oben beschriebenen Toughmer PO280 als einem EPM; 10 Gewichtsteile des oben beschriebenen EP57P als einem EPDM und als anorganische Füllstoffe Talkum mit der Teilchengröße von 1,8 µm, Bariumsulfat mit der Teilchengröße von 1,2 µm, Kalziumcarbonat mit der Teilchengröße von 1,9 µm und Kalziumsilikat mit der Teilchengröße von 1,0 µm in Anteilen, die jeweils in Tabelle 2 angegeben sind. Es wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 Tests durchgeführt. Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

### Vergleichsbeispiel 3

Es wurde ein Test auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 mit der Ausnahme durchgeführt, daß das anorganische Füllmittel nicht hinzugegeben wurde. Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

### Vergleichsbeispiele 4 bis 7

Es wurden die Verfahren von Beispiel 4 mit der Ausnahme wiederholt, daß der Anteil des Talkums mit der Teilchengröße von 1,8 µm auf 1, 7, 15 bzw. 20 Gewichtsteile jeweils variiert wurde. Die Testergebnisse sind auch in Tabelle 2 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiele 8 bis 10

Es wurden Tests auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 mit der Ausnahme durchgeführt, daß anstelle des Talkums mit der Teilchengröße von 1,8  $\mu\text{m}$  Talkum mit der Teilchengröße von 3,3  $\mu\text{m}$ , Talkum mit der Teilchengröße von 5,5  $\mu\text{m}$  beziehungsweise Talkum mit der Teilchengröße von 7,2  $\mu\text{m}$  in den jeweiligen Anteilen, die in Tabelle 2 angegeben sind, mit eingemischt wurden. Testergebnisse sind auch in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

	Einheit	Beispiel		
		4	5	6
PP-F	Gew.Teile	65	65	65
EPM EPO2P	Gew.Teile	25	25	25
EPDM EP57P	Gew.Teile	10	10	10
Talkum (Teilchengröße: 1,8 µm)	Gew.Teile	2	3	5
Talkum (Teilchengröße: 3,3 µm)	Gew.Teile			
Talkum (Teilchengröße: 5,5 µm)	Gew.Teile			
Talkum (Teilchengröße: 7,2 µm)	Gew.Teile			
BaSO <sub>4</sub> (Teilchengröße: 1,2 µm)	Gew.Teile			
CaCO <sub>3</sub> (Teilchengröße: 1,9 µm)	Gew.Teile			
Kalziumsilikat (TGr.: 1,0 µm)	Gew.Teile			
Schmelzindex	g/10 min	9,2	8,9	8,4
Modul d.Biegeelastizität	kg/cm <sup>2</sup>	9100	9300	9600
Izod-Schlagfestigkeit (-40°C)	kg·cm/cm	11,7	12,1	13,1
Bemalbarkeit:				
Anfangshaftung	%	100	100	100
Warmwasserbeständigkeit <sup>+</sup> )		0	0	0
Aussehen des Formlings		kein Fehler		

Anmerkung: Zeichenerklärungen siehe Seite 22

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiele					Vergleichsbeispiele					
7	8	9	3	4	5	6	7	8	9	10
65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
			0	1	7	15	20			
								5		
									5	
										5
5										
	5									
		5								
8,3	8,5	8,7	10,3	9,7	8,1	7,5	7,3	8,4	8,7	8,1
8900	9100	10100	8500	8600	10000	12400	13300	9500	10000	9800
16,8	15,3	12,5	10,6	10,4	13,8	17,0	14,8	7,0	6,5	6,3
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0	0	0	0	0	Δ	x	x	0	0	0
kein Fehler						glänzende Fehler	kein Fehler			



Anmerkung:

- + ) O : Es wurden keine Veränderungen auf den Oberflächen von Formlingen beobachtet, und es wurden keine Beschichtungen in dem Abziehtest auf dem gitterartig geritzten Muster abgezogen.
  
- X : Auf den Oberflächen von Formlingen wurden Quellungen oder Aufblähungen beobachtet, und es wurden Beschichtungen in dem Abziehtest auf dem gitterartig geritzten Muster abgezogen.
  
- Δ : Auf den Oberflächen von Formlingen wurden Quellungen oder Aufblähungen beobachtet, aber es wurden keine Beschichtungen in dem Abziehtest auf dem gitterartig eingeritzten Muster abgezogen.

Beispiel 10 und Vergleichsbeispiele 11 bis 15

Die Verfahren von Beispiel 4 wurden mit der Ausnahme wiederholt, daß PP-F, Toughmer PO280 (bereits vorstehend genannt), EP57P (bereits vorstehend genannt) und Kalziumcarbonat mit der Teilchengröße von 1,9 µm in den jeweils für sie in Tabelle 3 angegebenen Anteilen entsprechend als kristallines Äthylen -Propylen-Blockcopolymer, EPM, EPDM und Füllmittel gemischt wurden. Testergebnisse sind auch in Tabelle 3 angegeben.

• 627əs uəwres nɪz

	Einheit	Beisp. 10	Vergleichsbeispiel				
			11	12	13	14	15
PP-F	Gew. Teile	75	75	65	65	50	50
EPM PO280	Gew. Teile	5		35		50	
EPDM EP57P	Gew. Teile	20	25		35		50
CaCO <sub>3</sub> (Teilch. Gr.: 1,9 µm)	Gew. Teile	5	5	5	5	5	5

## Bewertungsergebnisse

Schmelzindex	g/10 min	7,0	6,5	11,2	3,9	8,3	1,8
Modul der Biegeelastizität	kg/cm <sup>2</sup>	9700	9600	8200	8400	5100	4900
Izod-Schlagfestigkeit (-40°C)	kg·cm/cm	12,3	12,5	7,4	14,6	nicht gebrochen	nicht gebrochen
Bemalbarkeit:							
Anfangshaftung	%	100	70	100	80	100	90
Warmwasserbeständigkeit +)		0	X	0	X	0	X
Aussehen des Formlings		kein Fehler	kein Fehler	kein Fehler	kein Fehler	kein Fehler	kein Fehler

t+) 0, x : Definiert wie in Tabelle 2